

Взаимодействие полярона с ловушкой. Влияние адиабатичности

Виноградов Г.А.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, РАН, Москва, Россия

Аннотация. В работе рассмотрена решеточная модель взаимодействия полярона с неподвижной ловушкой. Для электрон-фононного взаимодействия использовано приближение Су – Шриффера – Хигера со значениями параметров типичными для ДНК. Ловушка представляет собой локализованный на узле решетки дефект с энергией $U < 0$. В зависимости от глубины ловушки существуют два механизма взаимодействия полярона с ловушкой. Для мелкой ловушки взаимодействие адиабатическое и ловушка не захватывает волновую функцию. Для более глубокой ловушки динамика взаимодействия заряда с ловушкой определяется неадиабатичностью процесса с участием возбужденных электронных состояний. В узком диапазоне значений глубины ловушки $-0.6 \leq U \leq -0.4$ происходит полный захват полярона ловушкой и на ловушке образуется неподвижный полярон. Для более глубоких ловушек при $U < -0.6$ полярон ловушкой не захватывается, и волновая функция или туннелирует сквозь ловушку, или отражается от нее. Фаза волновой функции дает полезную информацию о механизме взаимодействия полярона с ловушкой.

Ключевые слова: ДНК, полярон, ловушка, адиабатичность, электрон-фононное взаимодействие, приближение Су – Шриффера – Хигера, волновая функция.

ВВЕДЕНИЕ

Общепринято, что переносчиками заряда во многих неметаллических системах являются поляроны. Действительно, если на решетке находится заряд, то минимум полной энергии за счет электрон-фононного взаимодействия соответствует образованию полярона. Поляронная парадигма нашла широкое применение для объяснения явлений переноса во многих системах, начиная с ДНК [1, 2, 3, 4, 5] и заканчивая полимерами с сопряженными π -связями [6, 7, 8].

Во многих случаях в изучаемой системе содержатся ловушки или дефекты, способные влиять на транспорт заряда вплоть до полного его захвата. Роль ловушки может играть, например, гетероатом в цепи полиацетилена, или же молекула со свойствами отличными от одного из четырех оснований цепи ДНК. Дефект может быть и другой природы, когда, например, из-за деформации цепи меняется расстояние между узлами и меняется значение обменного интеграла. Типичными случаями являются ДНК [9, 10, 11, 12, 13] и сопряженные полимеры [14, 15]. Различные случаи взаимодействия полярона с ловушкой рассмотрены численными методами в ряде работ [16, 17, 18, 19, 20]. В работе [21] рассматривается близкая по формулировке задача о взаимодействии полярона с локальными возбуждениями решетки.

Одним из наиболее удобных и эффективных способов совместного описания классической динамики решетки и квантовой динамики волновой функции заряда

*gvin@deom.chph.ras.ru

является подход, предложенный Су, Шриффером и Хигером (СШХ) [22, 23, 24]. Гамильтониан СШХ имеет ясный физический смысл и, начиная с полимеров с сопряженными π -связями, нашел широкое распространение для объяснения электронной структуры и переноса заряда в различных системах. “Экспериментальное” подтверждение приближение СШХ получило в работе [25].

В настоящей работе рассмотрено взаимодействие полярона с ловушкой. Параметрами задачи являются скорость полярона и глубина ловушки. Когда рассматриваются нестационарные задачи с зависящим от времени гамильтонианом, то динамика системы часто зависит от того, является ли процесс адиабатическим или нет [26]. В свою очередь неадиабатичность определяется наличием локализованных возбужденных электронных состояний. Когда ловушка мелкая, то в ней существует единственное локализованное основное состояние, возбужденные состояния отсутствуют и взаимодействие полярона с ловушкой является адиабатическим. При этом заряд полярона ловушкой не захватывается.

Когда ловушка становится глубже, то в потенциальной яме появляются дополнительные локализованные возбужденные состояния. И тогда динамика взаимодействия полярона с ловушкой начинает зависеть от наличия этих возбужденных состояний и становится довольно сложной. В рассматриваемой задаче полный захват заряда полярона ловушкой происходит лишь в узком диапазоне значений глубин ловушки. При больших глубинах ловушки захвата заряда не происходит. И полярон, в зависимости от глубины ловушки, с различными долями вероятности отражается от ловушки или туннелирует сквозь нее.

В работе используется функционал электронной энергии, эквивалентный подходу с гамильтонианом СШХ. В Приложении дается обоснование такой возможности.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается задача о взаимодействии полярона с ловушкой на гармонической решетке. Вместо обычно используемых гамильтонианов для классической и квантовой подсистем будем использовать соответствующие функционалы. В Приложении показано, что оба подхода эквивалентны.

На решетке рассматривается полный функционал энергии, являющийся суммой классического (\mathcal{H}^{lat}) и квантового (\mathcal{H}^{el}) взаимодействий. Классический гармонический функционал имеет вид:

$$\mathcal{H}^{\text{lat}} = \frac{k}{2} \sum_j y_j^2 + \frac{m}{2} \sum_j \dot{x}_j^2, \quad (1)$$

где $y_j \equiv (x_{j+1} - x_j)$ есть относительные отклонения частиц от положений равновесия; m и k – масса частицы и жесткость гармонической связи. Функционал (1) зависит от координат и скоростей частиц.

Квантовый функционал можно записать в виде:

$$\mathcal{H}^{\text{el}} = \sum_j \left[- (t_0 - \chi y_j) (\Psi_j^* \Psi_{j+1} + \text{c.c.}) + U \Psi_j^* \Psi_j \delta_{j,j_0} + 2t_0 \delta_{j,j} \right], \quad (2)$$

где первое слагаемое под знаком суммы есть энергия электрон-фононного взаимодействия в приближении СШХ и t_0 – интеграл перескока в равновесии, χ – параметр электрон-фононного взаимодействия; Ψ_j есть значение волновой функции на узле j . Второе слагаемое описывает взаимодействие парциального заряда на узле j_0 с ловушкой глубиной $U < 0$. Если $U > 0$, то на этом узле локализован отталкивательный потенциал. Последнее (диагональное) слагаемое $2t_0$ добавлено для того, чтобы поднять всю зону с тем, чтобы дно зоны имело нулевую энергию. При этом

связанные локализованные состояния полярона имеют отрицательную энергию.

Численные значения параметров модели (t_0, k, m) различны для разных систем. Например, для ДНК типичные значения: $t_0 = 0.3$ эВ, $k = 0.85$ эВ \AA^{-2} и $m \approx 130 - 150$ Да [27, 28, 29]. Для полиацетилена обычно используют $t_0 = 2.5$ эВ, $k = 21.0$ эВ \AA^{-2} , $m = 13$ Да [30]. Иногда удобнее для фрагмента = СН– в полиацетиле использовать значени массе $m = 1349$ эВ $\text{фс}^2/\text{\AA}^2$.

Для простоты и без потери общности сделаем задачу безразмерной, то есть положим $t_0 = 1$, что задает единицу измерения значений энергии; также обезразмерим жесткость связи ($k = 1$) и массу ($m = 1$). Это позволяет дополнительно определить единицы длины $[L] = \sqrt{t_0/k}$, времени $[T] = \sqrt{m/k}$ и скорости $[v] = [L]/[T] = \sqrt{t_0/m}$. Единственным безразмерным параметром, определяющим конкретную модель является параметр электрон-фононного взаимодействия и выбрано $\chi = 0.4$. И это означает, что рассматривается упрощенная модель ДНК.

Минимизация полного функционала (1)–(2) по относительным координатам y_j приводит к системе уравнений классической динамики:

$$m\ddot{y}_j = (y_{j-1} - 2y_j + y_{j+1}) - \chi [(\Psi_{j-1}^* \Psi_j - 2\Psi_j^* \Psi_{j+1} + \Psi_{j+1}^* \Psi_{j+2}) + \text{с.с.}], \quad (m = 1). \quad (3)$$

Квантовая динамика определяется зависящим от времени уравнением Шрёдингера:

$$i\hbar\dot{\Psi}_j = -[(t_0 - \chi y_{j-1}) \Psi_{j-1} + (t_0 - \chi y_j) \Psi_{j+1}] + U \Psi_j \delta_{j,j_0}, \quad (t_0 = 1). \quad (4)$$

Уравнения (3), (4) интегрируются методом Рунге – Кутта на решетке из N узлов со свободными граничными условиями. Безразмерная постоянная Дирака \hbar выполняет роль параметра адиабатичности и в зависимости от изучаемой системы имеет значения в диапазоне $\hbar \sim 10^{-1} - 10^{-2}$. Этот же параметр определяет шаг интегрирования Δt . В задаче используется $\hbar = 1.25 \times 10^{-2}$ и $\Delta t = 10^{-4}$.

Для полярона с функционалом (1)–(2) в континуальном приближении (без второго члена в (2)) известно стационарное аналитическое решение [4]:

$$y(x, t) = -\frac{A}{\text{ch}^2[d(x - vt - x_0)]}; \quad \Psi(x, t = 0) = \frac{B}{\text{ch}[d(x - vt - x_0)]}. \quad (5)$$

Это решение справедливо и на решетке, если полярон не слишком узкий и его скорость не слишком велика. При этом нужно сделать замену $x \rightarrow j$. В этом выражении параметры имеют следующий смысл: x_0 – начальная координата центра полярона и v – его скорость; A и B это амплитуды относительных смещений узлов и волновой функции; $1/d$ – ширина полярона. Волновую функцию в (5) при $t = 0$ можно считать действительной, так как она является решением стационарного уравнения Шрёдингера. Свою фазу волновая функция приобретает при интегрировании уравнения (4).

Четыре параметра в (5) связаны между собой тремя соотношениями:

$$v = \left(1 - \sqrt{\chi^3/A}\right)^{1/2}; \quad d = \sqrt{\chi A}; \quad B = \sqrt{d/2} \quad (6)$$

и это означает, что решение однопараметрическое (определяется единственным свободным параметром). В качестве независимого параметра удобно задавать скорость полярона v . Тогда остальные параметры полярона определяются через v согласно (6).

Волновая функция полярона находится в основном состоянии. Энергия этого состояния для скорости полярона, например, $v = 0.7$ равна $E_0 = -0.0963$. Эта начальная скорость определяет численные значения других параметров полярона: амплитуда

относительных смещений $A = 0.246$, ширина полярона $1/d = 3.2$, амплитуда волновой функции $B = 0.396$ (см. (6)). Локализованные возбужденные состояния для этих параметров полярона отсутствуют.

Выражения (5) при $t = 0$ являются начальными условиями для сформулированной задачи. В задаче есть два независимых параметра: скорость полярона v и глубина ловушки U . Таким образом определены граничные и начальные условия для решения задачи. Функционалы энергий не зависят от времени и полная энергия системы сохраняется.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Когда полярон взаимодействует с ловушкой, то возможна реализация нескольких событий или их комбинация: захват волновой функции ловушкой, туннелирование сквозь ловушку и отражение волновой функции от ловушки. Вероятности этих событий определяются значениями параметров v и U . Определим вероятности захвата волновой функции ловушкой (C), туннелирования сквозь ловушку (Tr) и отражения от ловушки (R) следующим образом:

$$C = \sum_{j_0-J}^{j_0+J} |\Psi_{j_0}(t \rightarrow \infty)|^2, \text{ Tr} = \sum_{j_0+J+1}^N |\Psi_j(t \rightarrow \infty)|^2, R = \sum_{j=1}^{j_0-J-1} |\Psi_j(t \rightarrow \infty)|^2, \text{ где } j_0 \text{ – координата ловушки и } J \text{ – некоторое расстояние от ловушки,}$$

когда волновая функция ловушки становится пренебрежимо малой (выбрано $j = 30$), и отраженная и туннелировавшая волновые функции оказываются далеко от ловушки. Из определений C, Tr, R следует, что $C + \text{Tr} + R \equiv 1$.

На рисунке 1 показана зависимость вероятности захвата полярона от скорости полярона ($v \in [0.5, 0.8]$) и глубины ловушки ($U \in [-0.8, -0.2]$). Вероятность полного

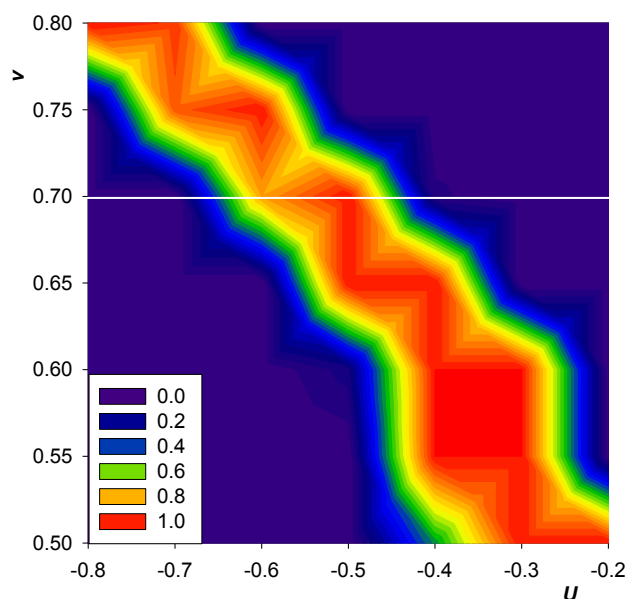


Рис. 1. Вероятность захвата волновой функции заряда ловушкой (показана цветом) в зависимости от скорости полярона v и глубины ловушки U . Линией $v = 0.7$ показана плоскость, сечение которой показано на рисунке 2.

захвата полярона ловушкой существует в виде узкой полосы значений v и U . На рисунке 2 показано сечение 3D рисунка 1 плоскостью $v = 0.7$ для более широкого диапазона значений U . Далее без потери общности подробно будет рассмотрен случай, когда скорость полярона $v = 0.7$, а меняется лишь глубина ловушки U . Для других значений скорости картина качественно будет похожей.

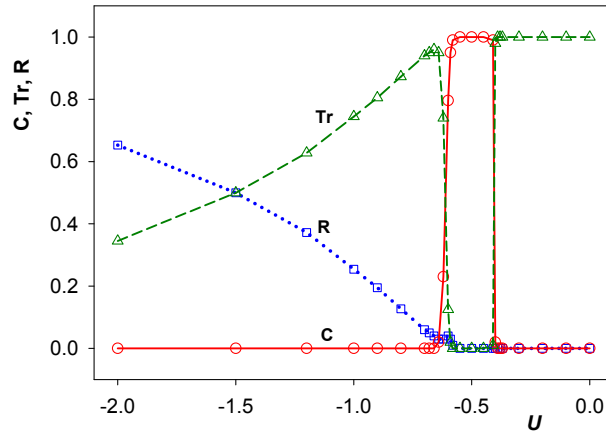


Рис. 2. Вероятности захвата (C) волновой функции ловушкой (сплошная линия и кружочки), прохождения (Tr) волновой функции сквозь ловушку (пунктир и треугольники), и отражения (R) от ловушки (линия из точек и квадратики) в зависимости от глубины ловушки U . Скорость полярона $v = 0.7$.

Из рисунка 2 следует, что захват полярона ловушкой отсутствует для $U > -0.4$. Затем происходит резкий переход к режиму, когда осуществляется полный захват полярона ловушкой. Полярон полностью захватывается ловушкой при $-0.4 > U > -0.6$. Смена режима от прохождения полярона сквозь ловушку до полного захвата происходит при очень малом изменении глубины ловушки U : вероятность захвата равна 0.02 при $U = -0.40$ и вероятность равна 0.99 при $U = -0.41$. При более глубоких ловушках ($U < -0.6$) полярон ловушкой не захватывается. При этих значениях U есть только туннелирование полярона сквозь ловушку и отражение от ловушки с вероятностями, зависящими от параметров задачи.

При увеличении глубины ловушки, вопреки “здоровому смыслу”, не происходит соответствующего увеличения вероятности захвата заряда. Таким образом, вероятность захвата волновой функции не очевидным образом зависит от глубины ловушки. И будет показано, что неадиабатичность является основной причиной сложной динамики взаимодействия полярона с ловушкой. При анализе адиабатичности/неадиабатичности динамики будем пользоваться известными критериями [26].

Критерии адиабатичности в динамических процессах

Напомним общие критерии адиабатичности в процессах классической и квантовой динамики. Подобные процессы охватывают большой круг явлений: химические реакции, столкновение частиц и др. К этим же явлениям относится столкновение полярона с дефектом.

Далее для анализа адиабатичности понадобится два типа волновых функций в момент времени t . Одна из них – это мгновенная комплексная волновая функция $\Psi(t)$, которая представляет собой результат решения *временного* уравнения Шрёдингера. Вторая – (адиабатическая) волновая функция $\tilde{\Psi}(t)$, она является решением *стационарного* уравнения Шрёдингера для мгновенного потенциала в момент времени t : $H(t)\tilde{\Psi}(t) = E\tilde{\Psi}(t)$. Волновая функция $\tilde{\Psi}(t)$ является действительной. Если эти обе волновые функции совпадают (с точностью до фазового множителя), то процесс является адиабатическим; отличие этих волновых функций будет указанием на неадиабатичность процесса. Критерием совпадения обеих типов волновых функций является их скалярное произведение: $Q(t) = \sum_j |\Psi_j(t)|\tilde{\Psi}_j(t)$. Если $Q(t) = 1$, то динамика адиабатична.

Очевидно, что адиабатическая динамика должна происходить “медленно”. Количественный критерий “медленности” имеет вид: $\langle \Psi_p \left| \frac{\partial \bar{H}}{\partial t} \right| \Psi_s \rangle \ll E_{p,s}/\tau$, где p, s – электронные термы между которыми возможен переход, Ψ_p, Ψ_s – соответствующие волновые функции и $E_{p,s} = |E_p - E_s|$; τ – время взаимодействия; \bar{H} – функционал потенциальной энергии. Существует вероятность, что скорость изменения энергии $\partial \bar{H}/\partial t$ за время τ будет больше разности энергий между состояниями с энергиями E_p и E_s . И тогда возникает возможность реализации неадиабатической динамики.

Локализованному состоянию волновой функции в поляроне соответствует уровень с некоторой энергией $E < 0$, расположенный ниже дна электронной зоны (третье слагаемое в (2) обеспечивает выполнение этого условия). Волновая функция в процессе эволюции имеет фазовый множитель $\Psi(j, t) = |\Psi(j, t)| \exp\left(\frac{i|E|t}{\hbar}\right)$. И фазу волновой функции можно использовать как критерий адиабатичности. Если период осцилляции фазы $T = \frac{2\pi\hbar}{|E|}$ меняется адиабатически медленно, то волновая функция не меняет своей принадлежности к электронному терму основного состояния E_0 . Для возбужденных состояний период T станет больше из-за меньших значений $|E_1|$ и это будет указанием на участие возбужденных состояний в динамике и соответствующую неадиабатичность.

Указанные критерии адиабатичности будут использованы для анализа динамики столкновения полярона с ловушкой.

Отсутствие захвата полярона ловушкой при $U > -0.4$

На рисунке 3 (левая панель) показаны энергии основного и первого возбужденного состояний в адиабатическом приближении в тот момент времени, когда центр тяжести полярона совпадает с положением ловушки (при $t \approx 42.9$). Для значений $U > -0.4$ есть только основное состояние (показаны треугольниками), энергия которого уменьшается с увеличением глубины ловушки.

Появление возбужденных состояний, когда полярон и ловушка находятся вблизи друг друга, объясняется тем, что волновую функцию начинает определять сумма двух потенциалов. Первый потенциал – электрон-фононное взаимодействие при деформации решетки (первое слагаемое в (2)) и второй потенциал – локализованный потенциал U (второе слагаемое). При этом суммарный потенциал становится эффективно “глубже” и появляются возбужденные состояния.

Заметим, что изолированная δ -образная ловушка глубиной U , если на ней локализован заряд, имеет аналитическое решение [31]. Волновая функция на ловушке спадает экспоненциально с расстоянием: $\Phi(j) = Aq^{|j|}$, где $q = 0.5(U + \sqrt{4 + U^2}) < 1$ ($U < 0$). Нормировочная константа определяется из соотношения: $A^{-2} = \sum_j \Phi^2(j) = \sqrt{4 + U^2}/|U|$. Энергия основного состояния ловушки равна $E_0^{\text{trap}} = 2 - \sqrt{4 + U^2} < 0$.

На правой панели рисунка 3 показано совпадение мгновенной $\Psi(t)$ и адиабатической $\tilde{\Psi}(t)$ волновых функций. Совпадение этих волновых функций является доказательством адиабатичности и отсутствием захвата заряда.

Захват полярона ловушкой при $-0.4 \geq U \geq -0.6$

При этих значениях глубины ловушки полярон захватывается ловушкой и образуется неподвижный полярон, локализованный на ловушке (рис. 2). На левой панели рисунка 4 показано скалярное произведение $Q(t)$ адиабатической волновой функции основного состояния и мгновенной волновой функции. В случае если процесс адиабатический, то это произведение в точности равно единице. И это условие выполняется для $t \lesssim 25$. Но

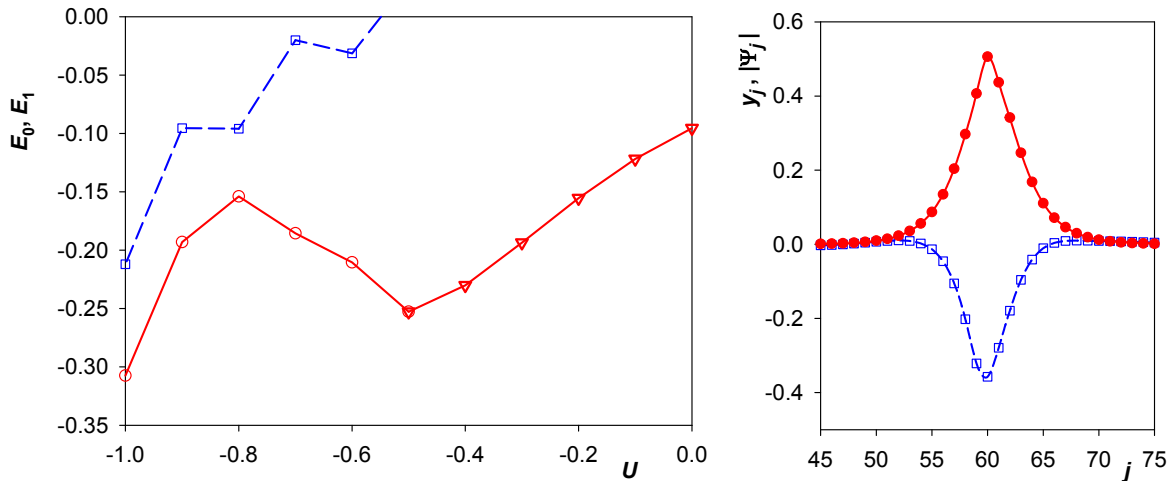


Рис. 3. Левая панель: энергии основного E_0 (сплошная линия) и первого возбужденного E_1 (пунктирная линия) состояний. Треугольниками показаны значения E_0 в отсутствие возбужденных состояний. При $U = 0$ энергия связанного состояния волновой функции равна энергии основного состояния полярона. Правая панель: “фотография” момента столкновения полярона с ловушкой; пунктир и квадратики – относительные смещения y_j , сплошная линия – модуль адиабатической волновой функции $\tilde{\Psi}_j$, кружочки – модуль мгновенной волновой функции $|\Psi_j|$.

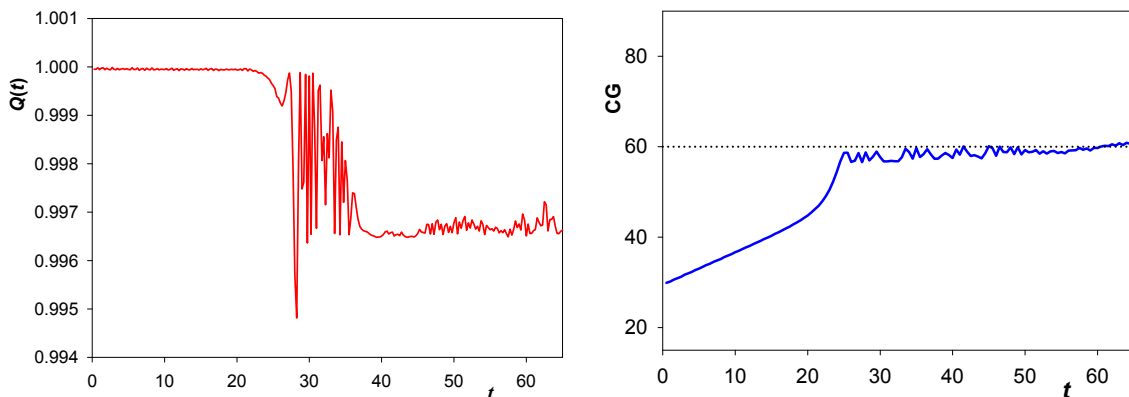


Рис. 4. Левая панель: скалярное произведение $Q(t)$ адиабатической волновой функции $\tilde{\Psi}(t)$ и мгновенной волновой функции $|\Psi(t)|$ в зависимости от времени. Правая панель: координата центра тяжести $CG(t)$ волновой функции в зависимости от времени. Линией из точек показана координата ловушки. $U = -0.5$.

для бóльших времен, когда начинается взаимодействие полярона с ловушкой, есть вклад возбужденного состояния и $Q(t) < 1$.

Удобным способом наблюдать за эволюцией волновой функции является введение среднего значения (“центра тяжести”) волновой функции $CG(t) = \langle j \rangle = \sum_j j |\Psi_j(t)|^2$. На правой панели рисунка 4 показана зависимость центра тяжести волновой функции от времени. После $t > 25$ полярон оказывается локализованным на ловушке. При этом координата центра тяжести слабо осциллирует относительно среднего значения. Осцилляции центра тяжести $\langle j \rangle$ могут быть объяснены наличием возбужденных состояний в волновой функции захваченного состояния.

Действительно, пусть в произвольном случае полная волновая функция есть суперпозиция основного и возбужденного состояний:

$$\Phi(j, t) = a_0 \Phi_0(j, t) \exp(-iE_0 t/\hbar) + a_1 \Phi_1(j, t) \exp(-iE_1 t/\hbar), \quad (7)$$

где a_0 и a_1 комплексные веса волновых функций основного и первого возбужденного состояний и $\Phi_0(j, t)$, $\Phi_1(j, t)$ – соответствующие действительные волновые функции с соответствующими энергиями локализованных состояний E_0 и E_1 .

Среднее значение координаты равно:

$$\langle j \rangle = \langle \Phi | j | \Phi \rangle = \langle \Phi_0 | j | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_1 | j | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_0 | j | \Phi_1 \rangle [a_1^* a_0 \exp(i\Delta E t/\hbar) + a_1 a_0^* \exp(-i\Delta E t/\hbar)]. \quad (8)$$

Пусть для простоты минимум потенциала соответствует координате $j = 0$. Тогда по симметрии $\langle \Phi_0 | j | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_1 | j | \Phi_1 \rangle = 0$ и среднее значение координаты приобретает вид:

$$\langle j \rangle = d_{01} [a_1^* a_0 \exp(i\Delta E t/\hbar) + a_1 a_0^* \exp(-i\Delta E t/\hbar)], \quad (9)$$

где $d_{01} \equiv \langle \Phi_0 | j | \Phi_1 \rangle$ есть амплитуда дипольного момента перехода и $\Delta E \equiv |E_1 - E_0|$ – разность энергий основного и возбужденного состояний. Если обозначить $a_0 a_1^* = a \exp(i\beta)$, то:

$$\langle j \rangle = 2ad_{01} \cos(\Delta E t/\hbar + \beta) \quad (10)$$

и среднее значение координаты осциллирует с периодом

$$T = \frac{2\pi\hbar}{\Delta E}. \quad (11)$$

Период колебаний на рисунке 4 с удовлетворительной точностью совпадает со значением периода из (11). Значения энергий E_0 , E_1 вычислялись решением задачи на собственные значения для электронного функционала (2) для мгновенных значений y_j деформации решетки.

Динамика взаимодействия полярона с ловушкой при $U < -0.6$

Взаимодействие полярона с ловушкой глубиной $U < -0.6$ происходит с участием возбужденных состояний. На рисунке 5 показан 3D график эволюции волновой функции в пространстве и времени. До времени $t \lesssim 32$ полярон движется с постоянной скоростью. Волновая функция локализована и является волновой функцией основного состояния. Чередования цветов (красный \leftrightarrow синий) показывает изменение фазы волновой функции. Период колебаний совпадает со значением $T = 2\pi\hbar/|E_0|$. Начиная со времени $t \approx 35$ период T начинает возрастать, что говорит об увеличивающемся вкладе первого возбужденного состояния. При временах $38 \lesssim t \lesssim 46$ волновая функция практически полностью является волновой функцией возбужденного состояния. В момент времени $t \approx 42$ у волновой функции есть узел при $j = 60$, что также однозначно указывает на возбужденный характер волновой функции. Это дополнительно показано на рис. 6. Мгновенная волновая функция с очень хорошей точностью совпадает с адиабатической волновой функцией первого возбужденного состояния.

Глубокая ловушка. Туннелирование и отражение волновой функции

На рисунке 7 показан 3D график волновой функции для взаимодействия полярона с ловушкой глубиной $U = -0.7$. При этом наблюдается частичное прохождение и

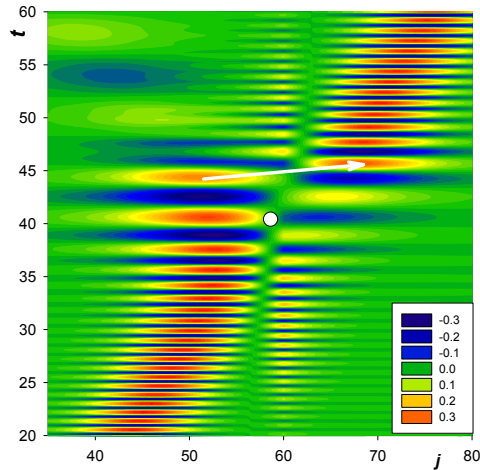


Рис. 5. 3D рисунок зависимости парциальных значений волновой функции на узлах решетки (показана цветом) в зависимости от времени t и координаты j . Красный цвет – положительные значения волновой функции, синий цвет – отрицательные значения. Белая точка при $j \approx 60$ и $t \approx 42$ указывает на узел волновой функции. При $t \approx 43$ волновая функция полностью “перепрыгивает” в потенциальную яму движущейся деформации решетки. $U = -0.5$.

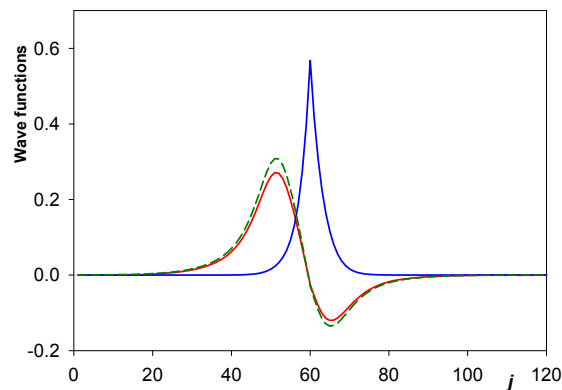


Рис. 6. Модули волновых функций в момент времени $t = 42$: красная сплошная – мгновенная волновая функция Ψ ; синяя сплошная – адиабатическая волновая функция основного состояния $\tilde{\Psi}_0$; зеленый пунктир – первое возбужденное состояние адиабатической волновой функции $\tilde{\Psi}_1$. Узел волновой функции первого возбужденного состояния расположен при $j \approx 60$.

отражение волновой функции (подробнее см. рис. 2). До времени $t \approx 37$ движущийся полярон не взаимодействует с ловушкой и период колебаний фазы совпадает со значением $T = 2\pi\hbar/|E_0|$, где $E_0 = -0.0963$ есть энергия основного состояния свободного полярона. После этого времени, согласно уменьшившемуся периоду колебаний, появляется вклад возбужденных состояний. Волновая функция делится на две части: одна проходит сквозь ловушку, другая часть отражается от ловушки. Суммы квадратов модулей отразившихся и прошедших парциальных волновых функций определяют вероятности отражения и прохождения полярона.

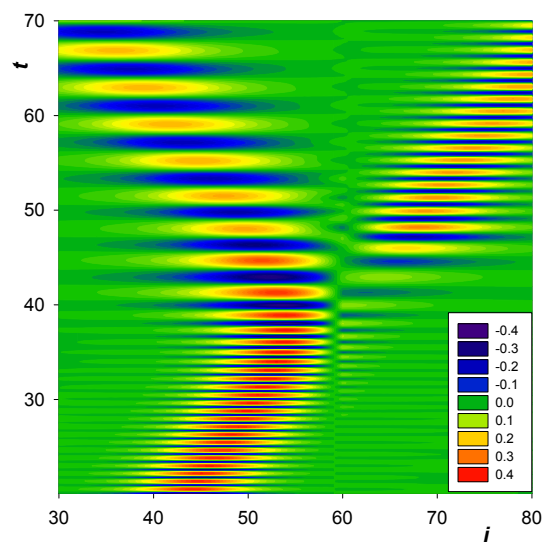


Рис. 7. 3D рисунок волновой функции для скорости полярона $v = 0.7$ и глубины ловушки $U = -0.7$.

Период осцилляций фазы в поляроне прошедшем сквозь ловушку намного меньше по сравнению с периодом колебаний у отраженного полярона. Это означает, что абсолютное значение энергии связанного состояния у прошедшего полярона больше, чем у отраженного полярона и глубина потенциальной ямы также больше. Волновые функции для отраженного и прошедшего поляронов находятся в основных состояниях.

Отталкивательный потенциал

Если потенциал отталкивательный, то есть $U > 0$, то полярон туннелирует с экспоненциально убывающей вероятностью в зависимости от высоты барьера. На рисунке 8 показаны вероятности прохождения полярона сквозь δ -образную ловушку высотой U и отражения от нее. С очень хорошей точностью зависимость вероятности прохождения описывается убывающей экспонентой $Tr \sim \exp(-bU)$, где $b \approx 0.76$. Значение b зависит от параметров, таких как, скорость и амплитуда набегающего полярона.

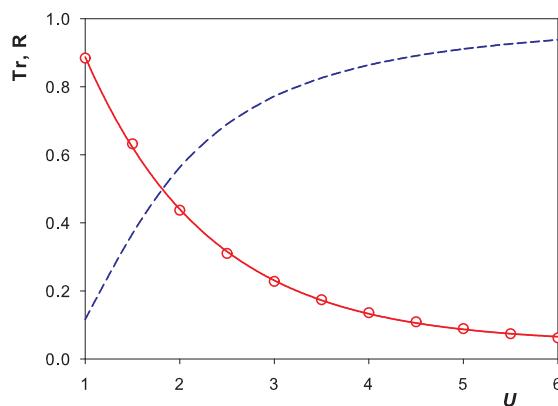


Рис. 8. Вероятности прохождения (Tr) полярона сквозь δ -потенциал высотой U – пустые кружочки. Сплошная линия – экспоненциальная аппроксимация этой зависимости. Штриховая линия – вероятность (R) отражения от потенциала U . $Tr + R = 1.0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена динамика взаимодействия движущегося полярона с ловушкой. Подробно изучен пример, когда полярон с постоянными параметрами (скорость, амплитуда) набегаёт на ловушку с разной глубиной U . Вопреки естественным предположениям, что вероятность захвата волновой функции заряда ловушкой должна расти с увеличением глубины ловушки, оказалось, что полярон полностью захватывается ловушкой только в узком диапазоне значений U .

Для достаточно глубоких ловушек ($U < -0.4$) возможно существование возбужденных состояний в суммарном потенциале полярона и ловушки. Если возбужденные состояния отсутствуют, то полярон взаимодействует с ловушкой адиабатически и без захвата проходит сквозь ловушку. И именно возбужденные состояния определяют неадиабатичность и захват заряда ловушкой.

В работе предложены и использованы различные подходы для изучения динамики взаимодействия полярона с ловушкой. Оказалось, что фаза волновой функции является удобным индикатором на адиабатичность взаимодействия. Помимо этого, фаза может играть существенную роль и в динамике. Причина в том, что выражение для сил в уравнениях динамики содержит (в приближении сильной связи) произведения волновых функций на соседних узлах. В стационарном состоянии осциллирующая фаза волновой функции одинакова на всех узлах. Однако, в процессе эволюции из-за наличия дефектов различной природы, часто возникает сдвиг фазы между узлами, что влияет на динамику системы. С некоторыми допущениями полученные результаты могут быть использованы применительно к практически важным системам, например, для ДНК. Хотя ловушки в ДНК обычно неглубокие, тем не менее в эволюционной динамике неупорядоченной системы может образоваться разность фаз. На важность учета фазовых соотношений в процессах транспорта заряда указано в работе [32].

В настоящей работе предложено использовать функционалы классической и электронной энергий вместо соответствующих гамильтонианов, обоснование такой замены приведено в Приложении. Функционалы более естественны в использовании и приводят к точно таким же уравнениям классической и квантовой динамики, что и гамильтонианы.

ПРИЛОЖЕНИЕ.

Обоснование использования функционала вместо гамильтониана

Обычно классическое взаимодействие в гармоническом приближении записывают в виде:

$$H = \frac{k}{2} \sum (x_j - x_{j-1})^2 + \frac{m}{2} \sum \dot{x}_j^2, \quad (12)$$

который фактически является не гамильтонианом, а функционалом энергии и выражается через координаты и скорости.

Покажем, что вместо квантового гамильтониана

$$H = \sum - [(t_0 - \chi y_j)(c_j^+ c_{j-1}^- + \text{c.c.})] \quad (13)$$

можно использовать функционал электронной энергии, зависящий от волновых функций. Для этого нужно показать, что квантовый функционал приводит к правильному уравнению Шрёдингера.

Для произвольных квадратичных гамильтонианов, замена операторов на волновые функции, приводит к точному ответу. Действительно, рассмотрим произвольный квадратичный гамильтониан:

$$H = \sum_{\{i,j\}} \Psi_j^+ B_{i,j} \Psi_k, \quad (14)$$

где B есть симметричная действительная матрица. Уравнение Шрёдингера для собственных функций имеет вид:

$$E\Psi_j = \sum_k B_{i,j} \Psi_k. \quad (15)$$

Введем множитель Лагранжа μ и рассмотрим следующий функционал:

$$\mathcal{H} = \sum_{\{i,j\}} \Psi_j B_{i,j} \Psi_k + \mu \left(1 - \sum_k \Psi_k^2 \right). \quad (16)$$

Очевидно, что уравнение, получаемое минимизацией функционала (16) по отношению к Ψ_j совпадает с уравнением Шрёдингера (15). Роль энергии играет множитель Лагранжа. Множитель Лагранжа μ в (16) введен в функционал для ограничения на волновую функцию, связанное с ее нормировкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rakhmanova S.V., Conwell E.M. Polaron Motion in DNA. *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 10. P. 2056–2061. doi: [10.1021/jp0036285](https://doi.org/10.1021/jp0036285)
2. Genereux J.C., Barton J.K. Mechanisms for DNA Charge Transport. *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 3. P. 1642–1662. doi: [10.1021/cr900228f](https://doi.org/10.1021/cr900228f)
3. Kucherov V.M., Kinz-Thompson C.D., Conwell E.M. Polarons in DNA Oligomers. *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. № 3. P. 1663–1666. doi: [10.1021/jp908809t](https://doi.org/10.1021/jp908809t)
4. Astakhova T.Yu., Likhachev V.N., Vinogradov G.A. Polaron on a one-dimensional lattice: II. A moving polaron. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2013. V. 7. № 5. P.521–533. doi: [10.1134/S199079311305028X](https://doi.org/10.1134/S199079311305028X)
5. Yamada H., Iguchi K. Some Effective Tight-Binding Models for Electrons in DNA Conduction: A Review. *Advances in Condensed Matter Physics*. 2010. V. 2010. P. 380710.

- doi: [10.1155/2010/380710](https://doi.org/10.1155/2010/380710)
6. Johansson A., Stafström S. Soliton and polaron transport in *trans*-polyacetylene. *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 045207. doi: [10.1103/PhysRevB.65.045207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045207)
 7. Wu C.Q. Dynamics of polaron in polymers. *Synthetic Metals*. 2005. V. 152. № 1–3. P. 493–496. doi: [10.1016/j.synthmet.2005.07.207](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.207)
 8. Astakhova T.Yu., Kashin V.A., Likhachev V.N., Vinogradov G.A. Polaron Dynamics on the Nonlinear Lattice in the Su-Schrieffer-Heeger Approximation. Exact and Approximate Solutions. *Acta Physica Polonica A*. 2016. V. 129. № 3. P. 334–339. doi: [10.1103/10.12693/APhysPolA.129.334](https://doi.org/10.1103/10.12693/APhysPolA.129.334)
 9. Berashevich J.A., Apalkov V., Chakraborty T. Polaron tunneling dynamics of a linear polymer of nucleotides. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007. V. 20. P. 075104. doi: [10.1088/0953-8984/20/7/075104](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/7/075104)
 10. Zheng B., Wu J., Sun W., Liu C. Trapping and hopping of polaron in DNA periodic stack. *Chemical Physics Letters*. 2006. V. 425. P. 123–127. doi: [10.1016/j.cplett.2006.05.022](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.05.022)
 11. Singh M.R. Polaron transport mechanism in DNA. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 2004. V. 15. P. 1533–1544. doi: [10.1163/1568562042459760](https://doi.org/10.1163/1568562042459760)
 12. Fialko N.S., Lakhno V.D. Nonlinear dynamics of excitations in DNA. *Physics Letters A*. 2000. V. 278. № 1–2. P. 108–112. doi: [10.1016/S0375-9601\(00\)00755-6](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(00)00755-6)
 13. Lakhno V.D., Fialko N.S. Long-Range Charge Transfer in DNA. *Regul. Chaotic Dyn.* 2002. V. 7. № 3. P. 299–313. doi: [10.1070/RD2002v007n03ABEH000212](https://doi.org/10.1070/RD2002v007n03ABEH000212)
 14. Jiang Y., Nongnual T., Gross L., McNeil J. Nanoscopy of single charge carrier jumps in a conjugated polymer nanoparticle. *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. P. 1376–1383. doi: [10.1021/acs.jpcc.7b10934](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10934)
 15. Asaoka S., Takeda N., Iyoda T., Cook A.R., Miller J.R. Electron and hole transport to trap groups at the ends of conjugated polyfluorenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 11912–11920. doi: [10.1021/ja800426z](https://doi.org/10.1021/ja800426z)
 16. Wang Y.D., Zhang X.G., Meng Y., Di B., Zhang Y.L., An Z. Dynamic recombination of polaron pair with impurity in conjugated polymers. *Organic Electronics*. 2017. V. 49. P. 286–291. doi: [10.1016/j.orgel.2017.06.067](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.06.067)
 17. Hague J.P., Kornilovitch P.E., Alexandrov A.S. Trapping of lattice polarons by impurities. *Physical Review B*. 2008. V. 78. P. 092302. doi: [10.1103/PhysRevB.78.092302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.092302)
 18. Sun J., Zhao Y., Liang W.Z. Self-trapping of polarons with off-diagonal coupling. *Physical Review B*. 2009. V. 79. P. 155112. doi: [10.1103/PhysRevB.79.155112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155112)
 19. Ojeda J.H., Lima R.P.A., Dominguez-Adame F., Orellana P.A. Trapping and motion of polarons in weakly disordered DNA molecules. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. V. 21. P. 285105. doi: [10.1088/0953-8984/21/28/285105](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/28/285105)
 20. Ribeiro L.A., de Brito S.S., Neto P.H.D. Trap-assisted charge transport at conjugated polymer interfaces. *Chemical Physics Letters*. 2016. V. 644. P. 121–126. doi: [10.1016/j.cplett.2015.12.006](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.12.006)
 21. Коршунова А.Н., Лахно В.Д. Особенности движения полярона в молекулярных полинуклеотидных цепочках конечной длины при наличии в цепочке локализованных возбуждений. *Математическая биология и биоинформатика*. 2017. Т. 12. № 1. С. 204–223. doi: [10.17537/2017.12.204](https://doi.org/10.17537/2017.12.204)
 22. Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J. Solitons in polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 42. № 25. P. 1698–1701. doi: [10.1103/PhysRevLett.42.1698](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.42.1698)
 23. Su W.P., Schrieffer J.R. Soliton dynamics in polyacetylene. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1980. V. 77. № 10. P. 5626–5629. doi: [10.1073/pnas.77.10.5626](https://doi.org/10.1073/pnas.77.10.5626)
 24. Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J. Soliton excitations in polyacetylene. *Phys. Rev. B*. 1980. V. 22. № 4. P. 2099–2105. doi: [10.1103/PhysRevB.22.2099](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.2099)

25. Meier E.J., An F.A., Gadway B. Observation of the topological soliton state in the Su–Schrieffer–Heeger model. *Nature Communications*. 2016. V. 7. P. 13986. doi: [10.1038/ncomms13986](https://doi.org/10.1038/ncomms13986)
26. David Bohm. *Quantum Theory*. New York: Prentice-Hall, 1952.
27. Conwell E.M., Basko D.M. Hole traps in DNA. *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 46. P. 11441. doi: [10.1021/ja015947v](https://doi.org/10.1021/ja015947v)
28. Conwell E.M., Park J.-H., Choi H.-Y. Polarons in DNA: Transition from guanine to adenine transport. *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 9760. doi: [10.1021/jp044485f](https://doi.org/10.1021/jp044485f)
29. Zhang G., Cui P., Wu J., Liu Ch. Structural fluctuation effect on the polaron in DNA. *Physica B*. 2009. V. 404. P. 1485. doi: [10.1016/j.physb.2009.01.004](https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.01.004)
30. Zhao H., Yao Y., An Zh., Wu Ch.-Q. Dynamics of polarons in conjugated polymers: An adaptive time-dependent density-matrix renormalization-group study. *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. № 3. P. 035209. doi: [10.1103/PhysRevB.78.035209](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.035209)
31. Likhachev V.N., Vinogradov G.A. Polaron on a lattice with a trap in the Su-Schrieffer-Heeger approximation. *Russ. J. Phys. Chem B*. 2020. V. 14. № 2. P. 222. doi: [10.2234/S1990793120020098](https://doi.org/10.2234/S1990793120020098)
32. Meng R., Yin S., Zheng Y., Yang L., Xie Sh., Saxena A. Phase-breaking effect on polaron transport in organic conjugated polymers. *Organic Electronics*. 2017. V. 49. P. 33–38. doi: [10.1016/j.orgel.2017.06.026](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.06.026)

Рукопись поступила в редакцию 20.01.2022.

Переработанный вариант поступил 21.03.2022.

Дата опубликования 05.04.2022.

Interaction of a Polaron with a Trap. Influence of Adiabaticity

Vinogradov G.A.

Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract. A lattice model of the interaction of a polaron with a stationary trap is considered in this work. For estimation of an electron-phonon interaction we used the Su – Schrieffer – Heeger approximation, which is more typical for DNA. The trap is localized at a lattice site with energy $U < 0$. Depending on the depth of the trap, there are two mechanisms for the interaction of the polaron with the trap. For a shallow trap, the interaction is adiabatic, and the trap does not capture the wave function. For a deeper trap, the dynamics of the interaction of the charge with the trap is determined by the nonadiabaticity of the process with the participation of excited electronic states. In a narrow range of values of the trap depth $-0.6 \leq U \leq -0.4$, a polaron is completely captured by the trap, and a stationary polaron is formed on the trap. For deeper traps, for $U < -0.6$, the polaron is not captured by the trap, and the wave function either tunnels through the trap or is reflected from it. The phase of the wave function provides useful information about the mechanism of interaction between the polaron and the trap.

Key words: *DNA, polaron, trap, adiabaticity, electron-phonon interaction, Su – Schrieffer – Heeger approximation, wave function.*